



TITLE:

Dynamics of Displacive-type Ferroelectrics

AUTHOR(S):

谷, 憲輔

CITATION:

谷, 憲輔. Dynamics of Displacive-type Ferroelectrics. 物性研究 1967, 9(2): B59-B62

ISSUE DATE:

1967-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/86104>

RIGHT:

Dynamics of Displacive-type Ferroelectrics

谷 憲 輔 (京大理)

よく知られている様に、変位型強誘電体では、soft mode (最小振動数をもつ transverse optical mode) の振動数 Ω_k は温度 T に依存し、小さい波数 k に対して、 $\Omega_k \propto |T-T_0|^{1/2}$ で与えられる。¹⁾ 但し T_0 は帯電率 χ_{\pm} に対する Curie-Weiss 則、 $\chi_{\pm} = C_{\pm}/|T-T_0|$ に表われる paraelectric Curie point。従って T_0 近傍では、soft mode の振巾は著るしく増大し、phonon-phonon 相互作用を通じて、acoustic mode, soft mode の damping が異常に大きくなると期待される。一方、 S_rTiO_3 の uniform mode に対する Cowley²⁾ の neutron による実験では、90, 203, 430°K の三点ではあるが、 T が T_0 ($\approx 32^\circ K$) に近づくにつれて、damping constant は減少しているかの如くである。³⁾ そこで我々は、[I] 此実験事実の解釈、[II] displacive-type ferroelectrics が order-disorder ferroelectrics や magnetic system と本質的に異なる点、[III] 超音波吸収係数の波数、温度依存性；等を明かにしたい。

以下 Silverman model⁴⁾ を援用する。この model は、 S_rTiO_3 , $S_{r1-x}B_{ax}TiO_3$ に対する microwave loss の実験⁵⁾ を説明する事から、此等の物質の特性を持つと考えられる。damping constant は、例えば correlation の方法で⁶⁾ 求められる。

[I] Soft mode, uniform mode の damping const. Γ に対して、

$$\begin{aligned}\Gamma &= \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(2)}, \\ \Gamma^{(1)} &\propto 1/\Omega_{k=0}\Omega_{k_s}, \quad \Gamma^{(2)} \propto 1/\Omega_{k=0}^2, \\ k_s &= c\Omega_{k=0}/(B-C^2), \dots\dots\dots (1)\end{aligned}$$

但し、 c は transverse sound speed, $\Omega_k = \sqrt{\Omega_{k=0}^2 + Bk^2}$ 。damping は 6 次の anharmonic interaction によって決る。⁷⁾ ここでは、 $C^2 < B$ としたが、以下の議論は $B < C^2$ でも同様に成立つ。Cowley によると、 S_rTi

Dynamics of Displacive-type Ferroelectrics

O_3 では波数の大きい所で soft mode と longitudinal acoustic mode は殆ど縮退している。C は longitudinal mode の音速と same order であるから、 $B \approx C^2$ であり、従って、 $k_s \gtrsim 3 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ となる。一方 soft mode に対する dispersion curve は、 $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ 以上の k に対して、 Ω_k は T に insensitive である事を示している。従って SrTiO_3 に対して

$$\Gamma^{(1)} \propto T/|T-T_0|^{1/2}, \quad \Gamma^{(2)} \propto T/|T-T_0|, \quad \dots \quad (2)$$

Γ には $203, 430^\circ\text{K}$ の高温では、 $\Gamma^{(1)} \propto T/(T-T_0)^{1/2} \propto \sqrt{T}$ が dominant に効く。 $T \rightarrow T_0$ で Γ は増大するから、 $T = 2 T_0$ ($\approx 64^\circ\text{K}$) 近傍で、 Γ は最小となる。即ち Cowley の実験の最低温度 90°K は、 T_0 近傍での Γ の anomalous increase の範囲外であった。 T_0 近傍の neutron に依る測定は、 $\Omega_k \rightarrow 0$ の為 inelastic scattering を Bragg scattering から separate する困難がある様である。⁸⁾ SrTiO_3 以外では、accidental degeneracy による $B \approx C^2$ は期待出来ない。従って、 $k_s \ll 3 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ で Ω_{k_s} は T に insensitive であるから、

$$\Gamma \propto T/|T-T_0| \quad \dots \quad (3)$$

となり、 Γ は T の減少につれ単調に増大する。此の傾向は極く最近の BaTiO_3 に対する実験⁹⁾とも合致する。

[II] 次に非可逆過程の熱力学¹⁰⁾を援用して、displacive-type ferroelectrics の特性を考察しよう。⁷⁾ polarization の k -mode, P_k , に対する現象論則は、free energy representation で、

$$a_k P_k + \Gamma_k \dot{P}_k + b_k \ddot{P}_k = 0 \quad \dots \quad (4)$$

但し、 a_k, b_k, Γ_k は P_k, \dot{P}_k に indep で、free energy f は、

$$f = f_0 + \sum_k \frac{a_k}{2} p_k p_k^* + \sum_k \frac{b_k}{2} \dot{p}_k \dot{p}_k^* \quad \dots \quad (5)$$

である。(4) で $P_k(t) \propto e^{\alpha t}$ とすると、

$$\alpha = [-\Gamma_k \pm i \sqrt{4a_k b_k - \Gamma_k^2}] / 2b_k$$

$$\cong -\Gamma_k / 2b_k \pm i \sqrt{a_k / b_k}, \quad (\Gamma_k^2 \ll a_k b_k) \quad (6)$$

$\dot{p}_k \dot{p}_k^*$ term は Hamiltonian の kinetic energy に由来するから, b_k は質量に関係し, T にはよらない。一方(5)から $a_k = Nk_B T / \langle p_k p_k^* \rangle = 1/\chi_k$, ここに χ_k は k -dependent 帯電率である。従って振動数 $\sqrt{a_k/b_k} \propto \sqrt{1/\chi_k} = \sqrt{A(T-T_0) + Bk^2}$ 。即ち critical slowing-down ($k=0$ で $a_k \rightarrow 0$) は直接には frequency を通して現れた。此は, lattice vibrations 即ち kinetic energy が本質的である。displacive-type ferroelectrics の特徴である。order-disorder ferroelectrics や magnetic system ($b_k=0$) では $\dot{p}_k = -(a_k/\Gamma_k) p_k$, 従って critical slowing-down は直接 damping constant に反映する。^{11) 12) 13)} (4)

で k は transverse mode であったから, Lyddane-Sachs-Teller relation が longitudinal mode の運動から導かれたのに対し, (6) は transverse mode から $\Omega_k \propto |T-T_0|^{1/2}$ を与える事, 更に dispersion をも与える事に注意しておく。frequency shift が負となる事も判る。¹⁾

〔Ⅲ〕 Acoustic mode. 超音波吸収係数 r_k は,

$$r_k \propto (B-C^2)^{1/2} k T / |T-T_0|^{3/2} \quad (7)$$

で与えられる。¹⁴⁾ $SrTiO_3$ の特殊性は温度依存性に効いて来ず, $(B-C^2)^{1/2}$ factor により, $SrTiO_3$ では, 著るしく小さな r_k が期待される。それは, acoustic mode 及び soft mode に対する random force の差に由来する。displacive-type ferroelectrics に関する超音波吸収の実験は未だなされていないようである。

thermal conductivity は, $SrTiO_3$ では T_0 で山, $BaTiO_3$ では dip が測定されているが, $BaTiO_3$ の dip や $SrTiO_3$ の高温でのゆるやかな減少は, (2), (7) から説明できる。¹⁵⁾

Dynamics of Displacive-type Ferroelectrics

- 1) 例えば, C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics"
- 2) R. A. Cowley, Phys. Rev. Letters 9 (1962), 159; Phys. Rev. 134 ('64), A981.
- 3) Y. Yamada, "強誘電体の相転移" 研究会 (1967年1月, 物性研)
- 4) B. D. Silverman, Phys. Rev. 125 (1962), 1921.
- 5) G. Rupprecht and R. O. Bell, Phys. Rev. 125 ('62), 1915.
- 6) H. Mori, Prog. Theor. Phys. 33 ('65), 423
- 7) K. Tani, Phys. Letters (to be published)
- 8) R. A. Cowley, Private communication
- 9) G. Shirane et al, Phys. Rev. Letters, 19 ('67), 234.
- 10) S. Machlup and L. Onsager, Phys. Rev. 91 ('53), 1512.
- 11) L. van Hove, Phys. Rev. 95 ('54), 1374
- 12) P. G. de Gennes, Report to the C.E. A. de Saclay, no. 929 ('59).
- 13) H. Mori and K. Kawasaki, Prog. Theor. Phys. 27 ('62), 529.
- 14) K. Tani and N. Tsuda, 物性研究 1.8 ('64), 39; Phys. Letters (to be published)
- 15) K. Tani, 発表予定

Discussions [II] — dynamic —

森 肇

[A] 本質論, [B] 個別的現象, [C] 方法論の3つに分けたが便利である。
[A] としては

- (1) 熱揺動のダイナミックス — 臨界揺動を支える動的機構として critical slowing-down が知られている。